

大谷石風化現象の誘因と防止に関する検討

清木 隆文^{1*}・中島 徹²・金井 圭汰³

¹宇都宮大学大学院 (〒321-8585 宇都宮陽東7-1-2)

²山梨県庁 (〒400-8501 山梨県甲府市丸の内1-6-1)

³元宇都宮大学 (〒321-8585 宇都宮陽東7-1-2)

*E-mail: tseiki@cc.utsunomiya-u.ac.jp

本研究では大谷石の風化現象の剥離と色調変化に着目する。まず、大谷石表面の剥離と誘因の一つとして考えられる表面温度の変化の関係について検討する。既存の研究から、剥離を生じている箇所の表面温度は周囲の大谷石の表面温度と異なると報告されている。そこで、実際に外壁や擁壁などに利用されている大谷石の表面温度を計測し、剥離状況と表面温度の変化について現場調査で確認を行った。また、数値解析によって測定結果の確認と剥離へ温度変化の誘因を考察した。また、大谷石表面に潤滑剤等を塗布して染み込ませ、水分隔離による色調変化の防止を試みた。以上の観点から大谷石の風化現象について検討を進めた。

Key Words : Oya tuff, weathering, spalling inducement, colour tone change prevention

1. はじめに

大谷石は、栃木県宇都宮市大谷地区で産出される火山灰や軽石等がかつての海や湖沼で堆積してできた凝灰岩の一種、軽石火山礫凝灰岩¹⁾²⁾である。ミソと呼ばれる黒い斑点模様を有する点、耐火性、耐震性に優れ軟らかく加工しやすいという点から、擁壁や化粧板など様々な用途に利用されてきた。しかし、地上環境では風化の進行が早く、それに伴う変色や強度低下、岩石表面の欠落がよく見られる。土木・建築用石材として使用され数年経過した大谷石の表面には凹凸やミソ部分の欠落による窪み(図-1)が発生し、強度低下に繋がっている。また春先の気温の上昇に伴い剥離が起こるなどの現象が報告されている^{3),4),5)}。



図-1 大谷石のミソ部分の剥離の様子

本研究では、大谷石の風化現象を整理するにあたり、剥離現象、色調変化についてそれぞれ検討を行う。

大谷石は、一方で風化の色調変化について注目すると、実際に民家の擁壁に使用されている大谷石の多くは赤褐色や黒色に変化している(図-2^{注1)}、図-3)。既往研究²⁾から、大谷石の色調変化に影響を与える元素はFe(鉄)の可

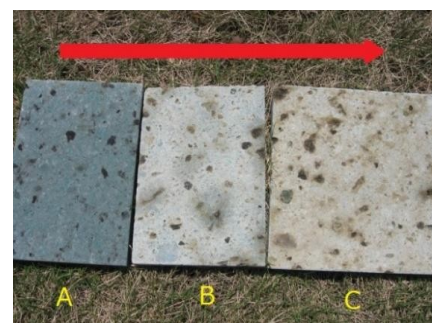


図-2 大谷石の色調変化^{注1)}



図-3 剥離した擁壁

1) 山南石材店ホームページ, (<http://ohyaishi.com/>)(2018年9月確認)

能性が高く、白緑色の水酸化鉄(II)が酸素や水分と反応し、褐色の水酸化鉄(III)に変化することが色調変化の原因であると報告されている。本研究では、大谷石の色調変化の原因と考えられる鉄分と水分について注目し、大谷石の色調変化防止策を研究することで、色調変化の原因を究明する。

2. 研究目的

(1) 大谷石の剥離現象について

本研究では風化現象の剥離に着目し、大谷石の剥離と表面温度の変化の関係について検討する。既存の研究¹⁾から、剥離の生じている箇所の表面温度は周囲の大谷石の表面温度と異なると報告されている。そこで、実際に外壁や擁壁など(以下、外壁)に利用されている大谷石の表面温度を計測し、剥離状況と表面温度の変化について確認を行う。また、既に剥離が生じている箇所と、目視では剥離しているか判断できない箇所の表面温度の違いから大谷石表面近くの内部分で何が起きているか推定する。これらの調査、試験から得られた結果と、FLAC3Dによる熱応力解析によって得られた結果を照合し、大谷石温度と剥離への影響を考察する。

(2) 大谷石の色調変化について

本研究では、大谷石の色調変化を防止するために、色調変化の原因と考えられる雨水について注目し、雨水による色調変化の防止策、色調変化の原因の考察を長期的な試験に基づいて実施した。また、大谷石で作られた擁壁の屋根に相当する笠石部にみられる黒色に変化する原因を検討した。

3. 研究方法

(1) 大谷石の剥離現象について

サーモグラフィーカメラを用い、実際に家屋の外壁として用いられている大谷石表面の温度を計測する。まず、既に剥離の生じている大谷石表面の温度を測定し、実際に温度低下しているかの確認を行う。次に、表面温度が比較的一様な箇所と周りより温度が下がっている箇所に注目する。これは、ひび割れや欠陥・空洞を有する構造物に対しこれらのひび割れや欠陥部分の表面から放出される赤外線エネルギーと健全部と比べて差があり、温度差として現れるためである¹⁾。そして、針貫入試験を行い、NP 値より一軸圧縮強さに換算し、測定箇所の強度の概略値を測定する。

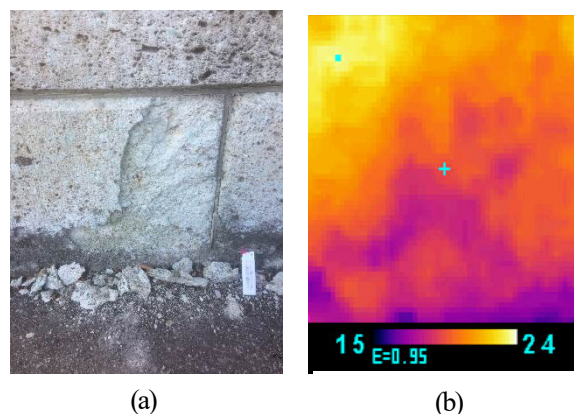


図-4 剥離が生じている大谷石表面の温度低下

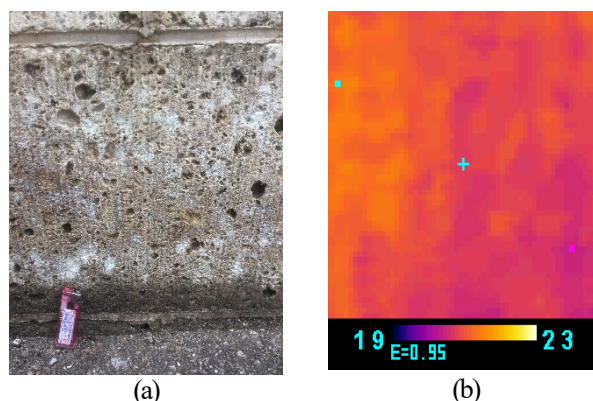


図-5 大谷石壁面(測定点1)における温度分布

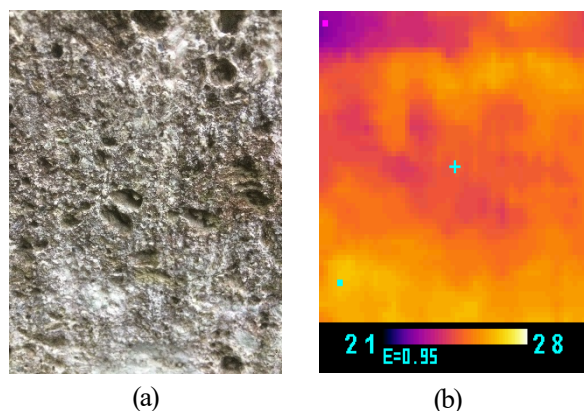


図-6 大谷石壁面(測定点2)における温度分布

(2) 大谷石の色調変化について

本研究では、大谷石の色調変化の防止策を講じる視点からアプローチする試みとして、大谷石に含まれる鉄分の反応を止めるため、防錆材を塗布し、分光測定器²⁾による計測で変化の様子を観察した。また、実際に屋外で日光や雨水などの自然条件のある中で色調変化を防止できるかを試験するために、防錆材を塗布した大谷石供試体を屋外に設置し、色調変化の防止効果を試験した。

2)KONICA MINOLTA ホームページ : $L^*a^*b^*$ 表色系,
<https://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/color/section1/07.html> ,

加えて、防錆材を塗布した大谷石に触れた雨水がどのような挙動を示すのかを試験するため、全面に防錆材を塗布した供試体を水に漬け、重量の変化から水の移動状況を確認した。ここで準備した大谷石供試体は、切り出した新鮮な大谷石で 70mm×150mm×30mm の直方体で、自然乾燥させて使用した。本研究で大谷石の表面が黒色に変化する原因の検討方法として、X 線粉末回折試験(以下、XRD 試験)による成分解析を行った。また、黒色部の化学反応を Fe_3O_4 (四酸化三鉄)の生成によるものと考え、紅茶の酸化還元反応による Fe_3O_4 の生成実験を行った。

4. 大谷石の風化に関する研究結果

(1) 大谷石の剥離現象について

a) 現場調査について

まず、サーモグラフィーカメラを用いて大谷石の表面温度を測定した。既存の研究⁹⁾で報告されている通り剥離が生じている大谷石の表面では、周りより表面温度が低い結果が得られた(図-4、左図(a)は外壁に用いられている大谷石表面の様子、右図(b)はサーモグラフィーカメラで測定した(a)の表面温度である。図-5、図-6 も同様とする)。

続いて、日中の日当たりの良い箇所を測定し、周囲よりも表面温度が高い箇所を対象に用いるよりも、曇りや夕暮れ時の、周りより表面温度が下がっている箇所の方が比較的分かりやすい⁹⁾ので、表面温度が極端に高くなりすぎない時期および時間として、2017 年 11 月 7 日午後 3 時を選び、宇都宮市内の 2 箇所の擁壁を対象にして測定を行った。

大谷石表面の状態からでは剥離が生じるかどうか判断できない箇所の表面温度を測定した。表面温度が比較的一様な箇所と周りより温度が下がっている箇所を選び、針貫入試験を実施した。

最初に表面温度が一様である箇所を測定した。これを測定点 1 とする(図-5)。NP 値から換算した平均一軸圧縮強さは 2.33kN/m² となった。

次に表面温度が一部分だけ下がっている箇所を測定した。これを測定点 2 とする(図-6)。NP 値から換算した平均一軸圧縮強さは 0.88kN/m² となった。針貫入試験で得た数値より、急激に貫入量が大きくなることから、この部分には細かな空洞があることや空隙が存在することで構造が疎になり、弱くなっていると推定される。

表-1 解析に用いた物性値⁹⁾

物性値	大谷石	弱面	空気
体積弾性係数(Pa)	1.38×10^9	1.79×10^9	—
せん断弾性係数(Pa)	0.91×10^9	1.16×10^9	—
粘着力(Pa)	2.1×10^6	2.1×10^5	—
内部摩擦角(°)	30	30	—
引張強度(Pa)	1.08×10^6	1.08×10^5	—
密度(kg/m ³)	1730	1250	1.18
熱伝導率(w/(kg・K))	1.074	0.13	0.0272
比熱(J/(kg・K))	1508.3	1050	1008
線膨張係数(1/K)	8.5×10^{-6}	1.3×10^{-6}	1.00×10^{-3}

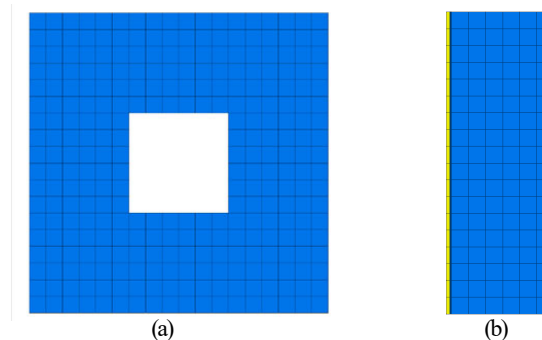


図-7 大谷石ブロック解析モデル(a)平面図:中央の空白部分に空洞 0.10m の深さに空洞を設置した状態、(b)断面図:大谷石モデルの表面に厚さ 0.10m の空気層(黄色部分)を設置して熱を負荷)

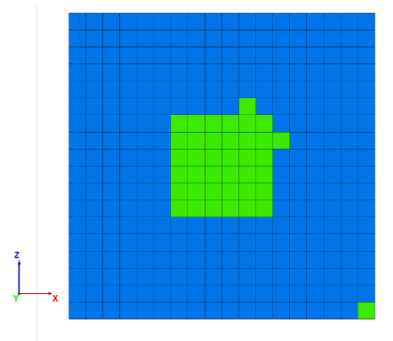


図-8 大谷石ブロック表面の熱応力解析結果

b) 太陽光による剥離誘因の熱応力解析による再現

既存の研究⁹⁾で実施した解析よりも細かいゾーンに分割して解析を行った。9 m×3.15 m×9 m の大谷石の岩塊を基本モデルとし、60℃の熱源をモデル表面より 0.1m 離れた面とした(図-7)。解析に用いた物性値を表-1 に示す。大谷石内部に空洞のみ存在していると想定し、解析を行った(図-7(a))ところ剥離を生じさせるような降伏状態は見られなかった。そこで空洞、弱面の両方が存在していると想定したモデルを作成して解析を行った結果、空洞と弱面を入れた面と重なるように表面付近で引張降伏が発生した。図-8 の黄緑色■で示された範囲が引張降伏している事を示している。



図-9 大谷石供試体を組み合わせた大谷石擁壁モデル

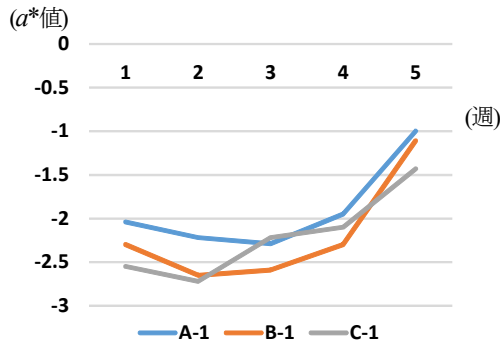


図-10 大谷石の擁壁モデル笠石部 a^* 値の変化

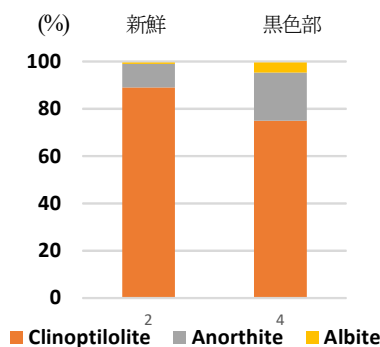


図-11 定量定性分析結果

(2) 大谷石の色調変化について

a) 雨水塗布による色調変化試験の結果

70mm×150mm×30mmの直方体の新鮮な大谷石供試体を組み合わせた大谷石の擁壁モデル(図-9)のうち一番変化の大きかった笠石の部分分光測定器で $L^*a^*b^*$ 表色系で測定した結果の中で、緑色系から赤色系の色調を定量的に示す a^* 値の変化を図-10に示す。大谷石の擁壁モデルは、雨水を塗布した1ヶ月の期間で肉眼でも明確に判別できるほど赤褐色に色調が変化していた。大谷石のブロックを上段、中段、下段の3つのパーツに分けて観察すると、最も上部にある笠石と呼ばれる部分に相当するパーツの a^* 値が最も赤色に色調が推移した値を示す様に大きく変化していた。これは、笠石の部分は広い面を上に向けているため、それより下部のパーツよりも長く水に接触するとともに水分が留まり、色調変化が進ん

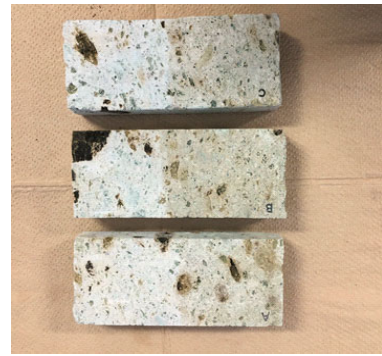


図-12 防錆材塗布による色調変化様子(上から、グリース、シリコン、潤滑剤を左側に塗布)

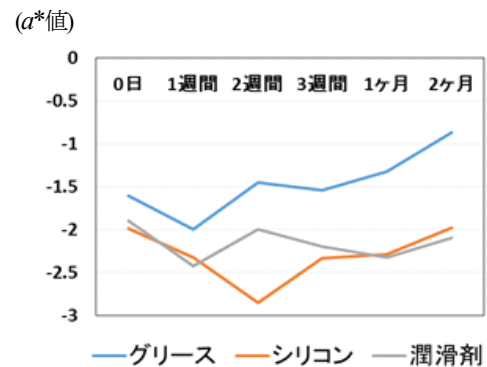


図-13 防錆剤の塗布による a^* 値変化

だと考えられる。図中 A-1, B-1, C-1 は、3組の大谷石の擁壁をモデルの一番下の供試体を対象に測定したことを示す。

b) 大谷石黒色部の成分解析の結果について

新鮮な大谷石と黒色部を対象に定量定性分析を行った結果を(図-11)に示す。XRD 試験の結果、Clinoptilolite (沸石)の割合が減少し、Anorthite (灰長石)、Albite (曹長石)の割合が増加した。Clinoptilolite は Si(珪素)を主成分とする鉱物であり、含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属のイオン交換する性質を持つため、Ca, Na, K イオンが放出、または他イオンと結合する。よって Clinoptilolite の減少が色調変化に影響していると考えられる。

c) 防錆材塗布による色調変化防止の結果について

市販の防錆剤(グリース、シリコン、潤滑剤)の塗布による色調変化防止試験の結果を(図-12)に示す。また、色調値の変化をグラフで表したものを(図-13)に示す。防錆剤を塗布した供試体の色調変化を視覚的な範囲では十分に抑えることに成功した。色調変化を抑えることができた理由は、大谷石表面の鉄成分が防錆剤で被覆され、雨水に触れなかったということが考えられる。この結果から大谷石表面の鉄分を雨水から防ぐことができる溶液を塗布することで、色調変化を防止できると考えられる。



図-14 紅茶の酸化反応による黒錆変化

表-2 大谷石の吸水試験における供試体の重量(g)の変化

	加工なし	グリース	シリコン	潤滑剤
防錆剤塗布後	196.778	207.639	212.068	211.93
吸水直後	235.679	238.362	245.16	235.275
1日乾燥後	218.778	224.052	231.027	223.954
1週間乾燥後	197.247	207.367	211.734	206.651

d) 紅茶による酸化反応促進に伴う黒さび加工

紅茶の酸化還元反応による大谷石試供体の色調変化の様子を(図-14)に示す。紅茶による酸化還元反応により、大谷石の表面に黒錆のような色調を付けることができた。しかし、XRD 試験の結果から黒錆(四酸化三鉄)は検出することができなかった。これは、含有量が非常に微量なため、XRD で検出できなかったことが原因と考えられる。今後、黒錆の成分が検出できる試験を考えたい。加えて、自然界で大谷石に黒錆が発生する可能性を考え、発生を要因を考察する必要がある。

e) 大谷石の吸水試験の結果

大谷石の吸水試験の結果を(表-2)に示す。防錆剤が塗布された供試体と、そうでないものの水分の出入りの時間的間隔はあまり差が見られなかった。しかし、防錆剤が塗布されている供試体の方が水の吸水率が低い。よって、防錆剤は、大谷石にしみ込む量を減らすことができる。自然界では水に浸り続けることはあまりないと考えられるので、水をあまり侵入させないことで色調変化の防止が期待できると考えられる。

f) 屋外における色調変化防止効果試験の結果

色調値の変化を折れ線グラフにしたものを(図-15)に示す。グラフから、屋外でも1ヶ月程度であれば、赤褐色に色調変化することを防止できることが分かった。 a^* 値

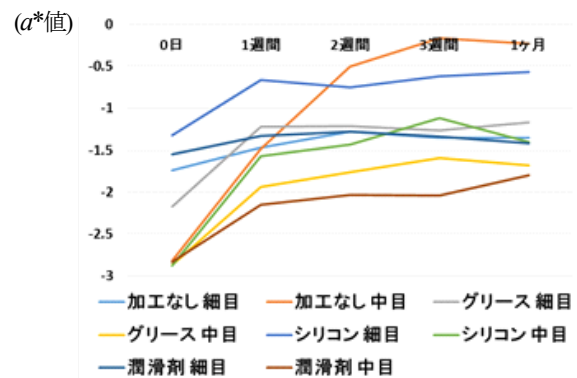


図-15 大谷石の屋外色調変化防止試験における a^* 値変化

が 2.0 上昇すると肉眼でもわかる色調変化となるため、今回の実験では a^* 値 2.0 以内の色調変化であれば色調変化を防止したと言えることとする。グラフの a^* 値の変化から細目・中目ともに潤滑剤が最も色調変化が小さい。よって潤滑剤がこの3種類の溶剤の中では色調変化防止に効果的であるといえる。これは潤滑剤に水置換性があることが理由として考えられる。また、室内試験に比べると色調変化の値は大きいので、紫外線の影響を受けて色調変化が進んでいると考えた。

5. まとめ及び今後の課題

(1) 大谷石の剥離現象について

実際に外壁として使用され数年経過した大谷石の表面温度を測定し、温度変化が生じている箇所では強度低下が確認できた。

熱応力解析により大谷石の剥離には空洞と弱面の両方が存在することで、温度差の影響が大きくなると考えた。空洞と弱面が存在する大谷石に、季節の移り変わりに伴う表面温度の変化によって温度変化が誘因となって剥離が発生すると考えた。

大谷石に風化現象が起きているか否か判断する初期段階として表面温度の測定を用いることの可能性を確認することができた。

(2) 大谷石の色調変化について

本研究で実施した各種の実験から、大谷石に防錆加工を施すことにより、1ヶ月ほど肉眼で確認できる範囲で、表面の色調変化を抑えられることがわかった。また、お大谷石の色調変化を防ぐために最も効果があった防錆材は潤滑剤であった。これは大谷石に塗布された防錆剤に含まれる界面活性剤が水置換^{注3)}し、大谷石表面に皮膜を作り、鉄成分と水分による酸化反応を防止したことが考えられる。このことから大谷石の表面には鉄成分が存在するということが説明できる。防錆剤による色調変化

3) 出光興産(株) 営業研究所長瀬直樹腐食センターニュース
潤滑油と腐食(その2)―さび止め油について―No. 052,
http://www.k0906n.sakura.ne.jp/news_code_PDF/52001.pdf, (2018年9月確認)

の防止は完璧なものではなく、時間の経過とともに色調は変化する。これは防錆剤が揮発してしまうことが原因として挙げられる。今後、色調変化防止剤の開発を考えるにあたり、防錆剤の皮膜の効果持続と、日光による紫外線の影響の研究を進め、さらに色調変化防止効果のある溶液を研究していきたい。

参考文献

- 1) 神保南, 飯村淳, 清木隆文, 環境的要因に基づいた大谷石表面の剥離に関する検討, 土木学会第 44 回関東支部技術研究発表会講演概要集, 2ps, CD-ROM, III, 埼玉, 2017.3.
- 2) 平間勇輝, 飯村淳, 清木隆文, 大谷石の色調変化の原因に関

する検討, 土木学会第 44 回関東支部技術研究発表会講演概要集, 2ps, CD-ROM, III, 埼玉, 2017.3.

- 3) 中澤彩, 中川生恵, 菊池健太, 清木隆文, 大谷石の風化による色調変化と鉱物組成との関連について, 第 41 回岩盤力学に関するシンポジウム講演集, 講演番号 54, 土木学会, 6p, CD-ROM, pp.305-310.
- 4) 折笠 智紀, 多田 海成, 清木 隆文, 色調還元に基づいた大谷石の色調変化の原因に関する検討, 第 43 回岩盤力学に関するシンポジウム講演集, 土木学会, pp.42-47, 2015.1.
- 5) 館野 秀靖, 飯村 淳, 清木 隆文, 微視的観察による大谷石石材の表面剥離に関する検討, 第 14 回岩の力学国内シンポジウム講演論文集, 神戸, 岩の力学連合会, No.103, 6p, 岩の力学連合会, 2017.1.

CONSIDERATION OF INDUCEMENT AND PREVENTION METHOD FOR WEATHERING PHENOMENA OF OYA TUFF

Takafumi SEIKI, Toru NAKAJIMA and Keita KANAI

This study focus on the spalling and colour tone change of Oya tuff surface. It is categorized into some of weathering phenomena of Oya tuff. At first the authors consider the inducement of spalling, it is temperature change of the surface by sunshine. We measured temperature change on the surface of Oya tuff retaining walls by infrared camera in Utsunomiya and simulated the phenomena by numerical analyses. Those results clear that certain temperature change may induce spalling. Additionally, the author focus on the countermeasure for colour tone change of Oya tuff, i.e. antirust agent, silicon oil and grease seal and consider the effect and continuation to eliminate moisture contact to Oya tuff samples.